

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-017202

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
H01L 21/306

(21)Application number : 09-170150

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 26.06.1997

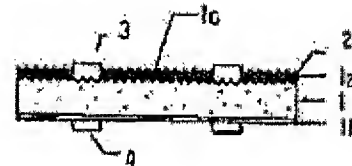
(72)Inventor : INOMATA YOSUKE
FUKUI KENJI
SHIRASAWA KATSUHIKO

(54) SOLAR CELL DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce surface reflection factor and improve short-circuit current value by providing a number of fine protrusions with specific values of height and the width on the front surface of a silicon substrate and implanting a semiconductor impurity of opposite conductivity type of so as to have a specific value of sheet resistance on the front surface of the silicon substrate.

SOLUTION: A reflection reducing coating 2 is formed on the front surface of a silicon surface 1 and then a front electrode 3 is formed thereon. A number of fine protrusions 1c are also formed on the surface of the silicon substrate 1. The height and the width of the fine protrusions are formed $2\ \mu\text{m}$ or below, respectively. By providing fine protrusions, light which irradiates the front surface of the silicon substrate 1 is made to multiple-reflect, and the surface reflection is decreased. A semiconductor impurity of the opposite conductivity type is implanted so as to exhibit a sheet resistance of 60 to 300 $\Omega/(\text{square})$ for the front surface. A layer 1b and a rear electrode 4 are formed on the rear surface of the silicon substrate 1, the layer 1b being heavily diffused with a semiconductor impurity of one conductivity type.



[0026]

[Example] A substrate formed of polycrystalline silicon of 15 cm x 15 cm with a thickness of 300 μm and specific resistance of 1.5 Ωcm was immersed in a solution of $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 7 : 1$. After having 15 μm from one surface etched, while 12 sccm of methanetrifluoride (CHF_3), 72 sccm of chlorine (Cl_2), 9 sccm of oxygen (O_2), and 65 sccm sulfur hexafluoride (SF_6) flow, fine projections were formed on a surface of the substrate by RIE method at a reaction pressure of 50 mTorr and RF power of 500W. Next, phosphorous (P) was diffused so that sheet resistances of a surface part of the silicon substrate become 40 Ω/sq , 50 Ω/sq , 60 Ω/sq , 70 Ω/sq , 80 Ω/sq , 90 Ω/sq , 100 Ω/sq , and 120 Ω/sq . Next, an aluminum (Al) paste was screen-printed on a rear surface side of the silicon substrate, and it was fired at a temperature of 750°C. The sheet resistance of the rear surface side of this silicon substrate was 15 Ω/sq . An SiN film having a refractive index of 2.1 and film thickness of 800Å was formed as an antireflection film on the front surface side of the silicon substrate by plasma CVD method. On both front and rear surfaces of the silicon substrate, silver (Ag) was vapor-deposited by sputtering method, and copper (Cu) plating was performed to form a finger electrode having a width of 80 μm and a pitch of 1.6 mm and a pair of bus bar electrodes having a width of 2 mm. Then, a solder layer was formed on a surface of the electrodes by solder dip method to form a solar cell element.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-17202

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁹

H 0 1 L 31/04
21/306

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04
21/306

A
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-170150

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月26日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 猪股 洋介

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 福井 健次

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 白沢 勝彦

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6

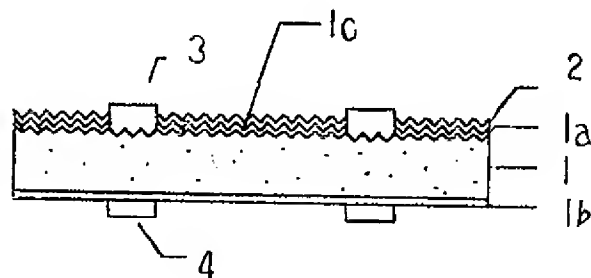
京セラ株式会社滋賀工場内

(54) 【発明の名称】 太陽電池素子

(57) 【要約】

【課題】 表面反射率は低減できてもそれに見合った短絡電流値の向上は得られないという問題点があった。

【解決手段】 一導電型半導体不純物を含有するシリコン基板1の表面側に他の導電型半導体不純物を含有させると共に、このシリコン基板1の表面側と裏面側に電極3、4を形成した太陽電池素子において、前記シリコン基板1の表面側に幅と高さがそれぞれ2 μ m以下の微細な突起1cを多数設け、このシリコン基板1の表面側のシート抵抗が60～300 Ω /□となるように、逆導電型半導体不純物を含有させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一導電型半導体不純物を含有するシリコン基板の表面側に逆導電型半導体不純物を含有させると共に、このシリコン基板の表面側と裏面側に電極を形成した太陽電池素子において、前記シリコン基板の表面側に幅と高さがそれぞれ $2\mu\text{m}$ 以下の微細な突起を多数設け、このシリコン基板の表面側のシート抵抗が $60\sim 300\Omega/\square$ となるように前記逆導電型半導体不純物を含有させたことを特徴とする太陽電池素子。

【請求項2】 前記微細な突起のアスペクト比が $0.1\sim 2$ であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池素子。

【請求項3】 前記シリコン基板が多結晶シリコン基板であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池素子に関し、特にシリコン基板を用いた太陽電池素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】通常、多結晶シリコン基板を用いて太陽電池素子を形成する場合、まず基板表面の切断面を清浄化するために $15\mu\text{m}$ 程度エッチングする。例えば濃度 15% 程度の水酸化ナトリウム水溶液を 80°C に保持してエッチングを行うと、約7分で $15\mu\text{m}$ 程度エッチングできる。また、基板表面での反射率をより低減するために、薄い濃度のアルカリ水溶液でエッチングする。例えば濃度が 5% 程度の水酸化ナトリウム水溶液を 75°C に保持してエッチングを行うと、表面に微細な凹凸が形成され、基板表面での反射率をある程度低減することができる。

【0003】ところが、面方位が (100) 面の単結晶シリコン基板を用いた場合は、このような方法でテクスチャー構造と呼ばれるピラミッド構造を基板表面に均一に形成することができるものの、多結晶シリコン基板で太陽電池素子を形成する場合、アルカリ水溶液によるエッチングは結晶の面方位に依存することから、ピラミッド構造を均一には形成できず、そのため全体の反射率も効果的には低減できないという問題があった。基板表面での反射率を効果的に低減できなければ、太陽電池素子の特性も効果的には向上させることができない。

【0004】このような問題を解決するために、多結晶シリコン基板で太陽電池素子を形成する場合に、反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching:RIE)法で基板表面に微細な突起を形成することが提案されている(例えば特公昭60-27195号、特開平5-75152号、特開平9-102625号公報参照)。この方法によると、多結晶シリコンにおける不規則な結晶の面方位に左右されることなく、微細な突起を均一に形成することができ、特に多結晶シリコンを用いた太陽電池素

子においては、より効果的に反射率を低減することができるようになる。

【0005】ところが、基板表面に微細な突起を形成して太陽電池素子を形成した場合、基板表面での反射率が大きく低減するにも拘らず、短絡電流値がそれほど向上しないという問題あり、さらに改善が望まれていた。

【0006】本発明はこのような従来技術に鑑みてなされたものであり、表面反射率は低減できてもそれに見合った短絡電流値の向上が得られないという従来技術の問題点を解消した太陽電池素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る太陽電池素子では、一導電型半導体不純物を含有するシリコン基板の表面側に逆導電型半導体不純物を含有させると共に、このシリコン基板の表面側と裏面側に電極を形成した太陽電池素子において、前記シリコン基板の表面側に幅と高さがそれぞれ $2\mu\text{m}$ 以下の微細な突起を多数設け、このシリコン基板の表面側のシート抵抗が $60\sim 300\Omega/\square$ となるように前記逆導電型半導体不純物を含有させる。

【0008】また、本発明に係る太陽電池素子では、前記微細な突起のアスペクト比が $0.1\sim 2$ であることが望ましい。

【0009】さらに、本発明に係る太陽電池素子では、単結晶シリコン基板或多結晶シリコン基板のいずれでも用いることができるが、多結晶シリコン基板を用いた場合に特に効果的である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を添付図面に基づき詳細に説明する。図1は、本発明に係る太陽電池素子の一実施形態を示す断面図である。図1において、1はシリコン基板、2は反射防止膜、3は表面電極、4は裏面電極である。

【0011】前記シリコン基板1は、単結晶シリコン基板又は多結晶シリコン基板などから成る。このシリコン基板1は、一導電型半導体不純物を $1\times 10^{16}\text{atom}/\text{cm}^3$ 程度含有し、比抵抗 $1.5\Omega\text{cm}$ 程度の基板である。このシリコン基板1は、p型、n型のいずれでもよい。単結晶シリコンの場合は引き上げ法などによって形成され、多結晶シリコンの場合は鋳造法などによって形成される。多結晶シリコンは、大量生産が可能で製造コスト面で単結晶シリコンよりも極めて有利である。引き上げ法や鋳造法によって形成されたインゴットを $300\mu\text{m}$ 程度の厚みにスライスして、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ もしくは $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ 程度の大きさに切断してシリコン基板となる。

【0012】シリコン基板1の表面側には、逆導電型半導体不純物が拡散された層1aが形成されている。この逆導電型半導体不純物が拡散された層1aはシリコン

基板1内に半導体接合部を形成するために設けるものあり、例えばn型の不純物を拡散させる場合、 POCl_3 を用いた気相拡散法、 P_2O_5 を用いた塗布拡散法、及び P^+ イオンを直接拡散させるイオン打ち込み法などによって形成される。この逆導電型半導体不純物を含有する層1は、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の深さに形成される。

【0013】このシリコン基板1の表面側には、反射防止膜2が形成されている。この反射防止膜2は、シリコン基板1の表面で光が反射するのを防止して、シリコン基板1内に光を有効に取り込むために設ける。この反射防止膜は、シリコン基板1との屈折率差などを考慮して、屈折率が2程度の材料で構成され、厚み $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ 程度の窒化シリコン(SiN_x)膜や酸化シリコン(SiO_2)膜などで構成される。

【0014】シリコン基板1の裏面側には、一導電型半導体不純物が高濃度に拡散された層1bを形成することが望ましい。この一導電型半導体不純物が高濃度に拡散された層1bは、シリコン基板1の裏面近くでキャリアの再結合による効率の低下を防ぐために、シリコン基板1の裏面側に内部電界を形成するものである。つまり、シリコン基板1の裏面近くで発生したキャリアがこの電界によって加速される結果、電力が有効に取り出されることがとなり、特に長波長の光感度が増大すると共に、高温における太陽電池特性の低下を軽減できる。このように一導電型半導体不純物が高濃度に拡散された層1bが形成されたシリコン基板1の裏面側のシート抵抗は、 $15 \Omega/\square$ 程度になる。

【0015】シリコン基板1の表面側には、表面電極3が形成されている。この表面電極3は、銀(Ag)と銅(Cu)の二層構造のものなどから成る。この表面電極3は、例えば幅 $80 \mu\text{m}$ 程度に、またピッチ 1.6 mm 程度に形成される多数のフィンガー電極と、この多数のフィンガー電極を相互に接続する2本のバスバー電極で構成される。この表面電極3の表面部には、複数の太陽電池素子同志をリード線で接続するための半田層などが被着形成される。

【0016】シリコン基板1の裏面側には、裏面電極4が形成されている。この裏面電極4も、銀(Ag)と銅(Cu)の二層構造のものなどから成り、さらに半田層が被着形成される。

【0017】本発明に係る太陽電池素子では、シリコン基板1の表面側に微細な突起1cが多数形成されている。この微細な突起1cは、シリコン基板1の表面側に照射される光を多重反射させて、表面反射を減少させるために設ける。この微細な突起1cは、円錐形もしくはそれが連なったような形状を呈し、RIE法によるガス濃度若しくはエッチング時間を制御することにより、その大きさを変化させることができる。この微細な突起1cの幅と高さはそれぞれ $2 \mu\text{m}$ 以下に形成される。ア

の突起1cの幅と高さが $2 \mu\text{m}$ 以上になると、エッチングの処理時間が長くなる反面、基板1表面での反射率はさほど低減されない。この微細な突起1cをシリコン基板1の表面側の全面にわたって均一且つ正確に制御性をもたせて形成するためには、 $1 \mu\text{m}$ 以下が好適である。また、この微細な突起は極めて微小なものでも反射率低減の効果はあるが、面内に均一かつ正確に形成するためには、製造工程上 1 nm 以上であることが望まれる。

【0018】この微細な突起1cのアスペクト比(突起1cの幅/高さ)は、 $0.1 \sim 2$ であることが望ましい。このアスペクト比が 0.1 以下の場合、例えば波長 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ の光の平均反射率が 25% 程度であり、基板1表面での反射率が大きくなる。また、このアスペクト比が 2 以上の場合、製造過程で微細な突起1cが破損し、太陽電池素子を形成した場合にリーク電流が多くなって良好な出力特性が得られない。

【0019】本発明に係る太陽電池素子では、微細な突起1cが多数形成されたシリコン基板1の表面部のシート抵抗を $60 \sim 300 \Omega/\square$ とする。この値は四探針法により測定される値である。すなわち、シリコン基板1の表面に一直線上に並んだ4本の金属針を加圧しながら接触させ、外側の2本の針に電流を流したときに、内側の2本の針の間に発生した電圧を測定し、この電圧と流した電流からオームの法則によって抵抗値を求める。このように微細な突起1cが多数形成されたシリコン基板1の表面部のシート抵抗を $60 \sim 300 \Omega/\square$ とすると、太陽電池を形成したときの短絡電流を大幅に増大させることができる。すなわち、シリコン基板1の表面に上述のような微細な突起1cを形成する場合、このような微細な突起1cを形成しない場合に比較して、逆導電型半導体不純物がシリコン基板1の表面側に拡散されやすくなり、逆導電型半導体不純物が深く且つ大量に拡散される。したがって、半導体接合部がシリコン基板1の表面から離れた深いところに形成され、この半導体接合部に光が到達しにくくなって短絡電流が向上しないものと考えられる。そこで、本発明では、シリコン基板1の表面に微細な突起1cを多数形成した場合に、シリコン基板1の表面部のシート抵抗値を従来品よりも高くなるように設定して、半導体接合部がシリコン基板1の比較的浅いところで形成されるようにして短絡電流値の向上を図る。 $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ の太陽電池素子では、基板表面のシート抵抗値が $60 \Omega/\square$ 以下の場合、後述するように短絡電流 I_{sc} は 7.6 A しか得られないが、シリコン基板1表面部のシート抵抗が $60 \Omega/\square$ 以上になると、短絡電流 I_{sc} も 7.9 A 以上になり、短絡電流値が急激に向上する。なお、このウェハ表面のシート抵抗値が、 $300 \Omega/\square$ 以上になると、基板1の表面側の全面にわたって逆導電型半導体不純物を均一に拡散させることが困難になって不適である。

【0020】次に、本発明に係る太陽電池素子の製造方

法を図2に基づいて詳細に説明する。まず、一導電型半導体不純物を含有するシリコン基板1を用意する。このシリコン基板1は、インゴットから所定寸法に切り出されたものである(同図(a)参照)。

【0021】このシリコン基板1の表面部のスライスダメージを除去するために、 $\text{HNO}_3:\text{HF}=7:1$ の水溶液に浸漬して、 $15\mu\text{m}$ 程度エッチングした後、RIE法で微細な突起1cを多数形成する。このRIE法では、例えば三フッ化メタン(CHF_3)を 12.0sccm 程度、塩素(Cl_2)を 72sccm 程度、酸素(O_2)を 9sccm 程度、および六フッ化硫黄(SF_6)を 65sccm 程度流しながら、反応圧力 50mTorr 程度、プラズマをかけるRFパワー 500W 程度で、 $10\text{秒}\sim 15\text{分間}$ 程度行う。

【0022】次に、シリコン基板1の表面部に逆導電型半導体不純物を気相成長法、塗布拡散法、或いはイオン打ち込み法などで拡散して逆導電型半導体不純物を含有する層1aを形成すると共に、この層1aが基板1の表面側のみに残るように、他の部分をエッチング除去する(同図(c)参照)。

【0023】次に、シリコン基板1の裏面側に例えばアルミニウム(Al)などを主成分とする金属ペーストを塗布して焼き付けることにより、シリコン基板1の裏面側に一導電型半導体不純物を多量に拡散させた層1bを形成する(同図(d)参照)。

【0024】次に、シリコン基板1の表面側に例えば窒化シリコン膜などから成る反射防止膜2をプラズマCVD法などで厚み $500\sim 2000\text{\AA}$ 程度の厚みに形成する(同図(e)参照)。

【0025】最後に、シリコン基板1の表裏両面に銀(Ag)をスパッタリングして蒸着し、銅(Cu)をメッキし、フィンガー電極バスバー電極を形成した後、半田ディップ法で半田をコーティングした表面電極3裏面電極4を形成して完成する(図1参照)。

【0026】

【実施例】厚みが $300\mu\text{m}$ で、比抵抗が $1.5\Omega\text{cm}$ の $15\text{cm}\times 15\text{cm}$ 角の多結晶シリコンから成る基板を $\text{HNO}_3:\text{HF}=7:1$ の溶液に浸漬して、片面 $15\mu\text{m}$ エッチングした後、三フッ化メタン(CHF_3)を 12sccm 、塩素(Cl_2)を 72sccm 、酸素(O_2)を 9sccm 、および六フッ化硫黄(SF_6)を 65sccm 流しながら、反応圧力 50mTorr 、RFパワー 500W でRIE法により基板表面に微細な突起を形成した。次に、シリコン基板の表面部のシート抵抗が $40\Omega/\square$ 、 $50\Omega/\square$ 、 $60\Omega/\square$ 、 $70\Omega/\square$ 、 $80\Omega/\square$ 、 $90\Omega/\square$ 、 $100\Omega/\square$ 、 $120\Omega/\square$ となるようにリン(P)を拡散した。次に、シリコン基板の裏面側にアルミニウム(Al)ペーストをスクリーン印刷して 750°C の温度で焼成した。このシリコン基板の裏面側のシート抵抗は $15\Omega/\square$ であった。シ

リコン基板の表面側に、屈折率2.1、膜厚 800\AA のSiN膜をプラズマCVD法で形成して反射防止膜とした。シリコン基板の表裏両面にスパッタリング法で銀(Ag)を蒸着し、銅(Cu)メッキを行って、幅 $80\mu\text{m}$ 、ピッチ 1.6mm のフィンガー電極と、幅 2mm のバスバー電極を2本形成し、半田ディップ法で電極表面に半田層を形成して太陽電池素子を形成した。

【0027】それぞれの試料について、短絡電流 I_{sc} を図った。その結果を図3の黒菱印の線で示す。なお、図3中の黒四角の線(B)はRIE法によって微細な突起を形成する代わりに、濃度15%の水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液を用いて 85°C で7分間エッチングした従来の太陽電池素子の短絡電流値である。

【0028】図3から明らかなように、微細な突起を形成しない従来の太陽電池素子では、シリコン基板の表面部のシート抵抗が $50\Omega/\square$ のときの短絡電流が 7.51A で、 $60\Omega/\square$ のときの短絡電流が 7.60A であったのに対して、RIE法で微細な突起を形成した太陽電池素子では、基板表面のシート抵抗が $50\Omega/\square$ のときの短絡電流が 7.62A で、微細な突起を形成しない太陽電池素子とさほど変わらないが、 $60\Omega/\square$ のときの短絡電流は 7.94A であり、微細な突起を形成しなかった太陽電池素子に比較して大きく向上していることがわかった。さらに、RIEエッチング法で微細な突起を形成した太陽電池素子では、基板表面のシート抵抗が $70\Omega/\square$ 、 $80\Omega/\square$ 、 $90\Omega/\square$ となるにしたがって短絡電流が大きくなり、従来の太陽電池素子よりもはるかに大きな短絡電流値が得られることが判明した。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る太陽電池素子によれば、シリコン基板の表面側に幅と高さがそれぞれ $2\mu\text{m}$ 以下の微細な突起を多数設け、このシリコン基板の表面側のシート抵抗が $60\sim 300\Omega/\square$ となるように、逆導電型半導体不純物を含有させることから、太陽電池素子の表面側の反射率を極力低減して光を有効に利用できると共に、光の反射率の低減に相応して短絡電流値の向上が得られ、高効率な出力が得られる太陽電池素子となる。特に、面方位が一定でない多結晶シリコンを用いた太陽電池素子において極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る太陽電池素子の一実施形態を示す断面図である。

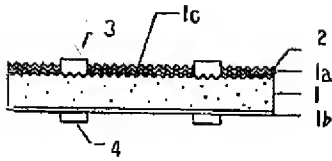
【図2】本発明に係る太陽電池素子の製造工程を示す図である。

【図3】本発明に係る太陽電池素子の表面部のシート抵抗と短絡電流との関係を示す図である。

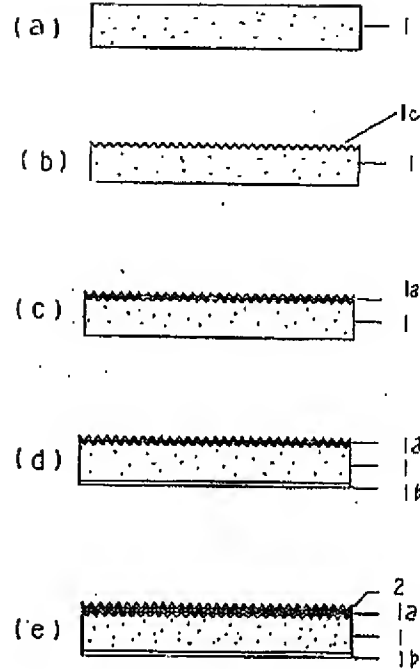
【符号の説明】

1……シリコン基板、1c……微細な突起、2……反射防止膜、3……表面電極、4……裏面電極

【図1】



【図2】



【図3】

